

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-035495

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/62  
H01M 4/02  
H01M 4/04

---

(21)Application number : 11-211481

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC  
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.07.1999

(72)Inventor : HIRUTA OSAMU  
OKUDA NARUAKI  
NAKANO HIDEYUKI  
INOUE TOSHIHIKO

---

## (54) POSITIVE ELECTRODE PASTE COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE, AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode paste composition for lithium secondary battery excellent in the performance as required of lithium secondary battery and also suitable for mass-production, provide a positive electrode using the paste composition, and offer a method for manufacturing such positive electrodes.

SOLUTION: A positive electrode active material consisting of lithium-nickel series compound oxide having a stratified crystalline structure, a conductive substance to give conductivity to this active material, and a binder to couple them together are dispersed in a solvent, and thereto 0.1-3 pts.wt. organic acid of divalent or more is added relative to 100 pts.wt. positive electrode active material. This paste composition is applied to an electricity collector followed by drying so that an intended positive electrode for lithium secondary battery is produced.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-35495

(P2001-35495A)

(43) 公開日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-211481

(22) 出願日 平成11年7月27日 (1999.7.27)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 蛭田 修

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極ペースト組成物、リチウム二次電池用正極、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池としての電池性能に優れるのみならず、量産性にも適した正極ペースト組成物、およびそのペースト組成物を用いたリチウム二次電池用正極、さらにはその製造方法を提供すること。

【解決手段】 層状結晶構造をもつリチウムニッケル系複合酸化物を正極活物質とし、この正極活物質と活物質に導電性を付与する導電性物質と、両物質を結合するバインダーとを溶剤に分散し、これに2価以上の有機酸を正極活物質100重量部に対して0.1~3重量部配合している。このペースト組成物を集電体に塗布乾燥することによりリチウム二次電池用正極が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状結晶構造をもつリチウムニッケル系複合酸化物を正極活物質とし、この正極活物質と、該活物質に導電性を付与する導電性物質と、両物質を結合するバインダとを溶剤に分散し、これに2価以上の有機酸を正極活物質100重量部に対して0.1～3重量部配合していることを特徴とするリチウム二次電池用正極ペースト組成物。

【請求項2】 前記請求項1に記載のペースト組成物を集電体に塗布乾燥してなることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項3】 リチウム合金系正極活物質と導電性物質とバインダとを溶剤に分散し、これに2価以上の有機酸を正極活物質100重量部に対し0.1～3重量部配合して正極ペーストを作成し、これを集電体に塗布乾燥して製造することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に関し、さらに詳しくは、層状岩塩型結晶構造を持つリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いるリチウム二次電池の正極材料として好適な正極ペースト組成物およびそれを用いたリチウム二次電池用正極並びにその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 この種のリチウム二次電池は、高電圧・高エネルギー密度が得られ、小型・軽量化が図れるということで、パソコンや携帯電話等の情報通信機器の関連分野では既に実用化され、また資源問題や環境問題から電気自動車やハイブリッド電気自動車に搭載される電源用に採用することも実用的にかなり進められてきた。

【0003】 そのような状況の中で、リチウム二次電池用の正極ペースト組成物も種々検討が加えられ、例えば、その組成物中の正極活物質については、当初リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) が用いられ、コストや資源問題からスピネル型結晶構造のリチウムマンガ系複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) も採用され、さらに高温での充放電サイクル特性に優れるということで層状岩塩型結晶構造を持つリチウムニッケル系複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) も注目されている。

【0004】 この正極ペースト組成物は、一般には、上述したような正極活物質と、この正極活物質に導電性を付与するための導電性物質 (例えば、アセチレンブラックなど) との混合粉末電極材料を、有機バインダー樹脂を溶剤に溶かしたバインダー溶液中に分散させて正極合剤スラリーとしたものであり、この正極合剤スラリーを金属電極箔 (例えば、Al箔) または金属網等からなる集電体上に塗布乾燥し、さらにプレスによりその塗布材料を集電体上に圧着して正極シートとしている。

【0005】 また負極シートについても、負極活物質を同じように有機バインダー樹脂を溶剤に溶かしたバインダー溶液中に分散させて負極合剤スラリーとし、これを集電体上に塗布乾燥し、プレスすることにより製作している。そして正極シートと負極シートとの間に絶縁性の、かつイオン移動性を有する多孔質のセパレータシートを介装させた状態で非水系の有機電解液に浸漬することによりリチウム二次電池が構成されるものである。

【0006】 このような技術的背景において、正極ペースト組成物に用いられるバインダー溶液としては、例えば、特開平6-93025号公報や特開平6-172452号公報に示されるように、各種のフッ化ビニリデン系重合体 (PVDF) が耐薬品性、耐候性、耐汚染性等に優れ、かつ非水系の電解液に対して安定していることに着目し、これをN-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒に溶解したものが知られている。

【0007】 また例えば、特開平10-255808号公報に示されるように、フッ化ビニリデン系重合体を有機溶媒に溶かしてバインダー溶液を製造する際に、フッ化ビニリデン系重合体を加熱あるいはアルカリ物質の添加により脱フッ酸処理してフッ酸を含有させ、更にフッ酸以外の酸 (有機酸) を添加することにより電極ペースト組成物と集電体との接着性を改善するようにしたものもある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、例えば、電気自動車用のリチウム二次電池に用いられる電極シートは、厚さが数十 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ と薄く、かつ大面積のものをを用いることが必須となってきている。そのような場合かかる薄膜で、かつ大面積の電極シートを工業的に安価に製造する方法としては、連続生産ライン上で集電体シートを搬送しながらそのシート面に電極合剤スラリー (前述のバインダー溶液に粉末電極材料等を分散させたもの) を塗布乾燥し、さらにロールプレスによりその塗布材料を集電体シート面に圧着させるという方法が採られることになる。

【0009】 そしてこのような製造方法を採用した場合、前述の正極ペースト組成物のバインダー溶液に用いられるフッ化ビニリデン系重合体は、粉末電極材料との結着力や集電体との接着力が比較的弱いため、使用中に活物質等の粉末電極材料の脱落や、これら粉末電極材料を含む電極合剤層の集電体からの剥離などの現象が見られた。特に、正極活物質として高温での電池性能に優れる層状リチウムニッケル複合酸化物を用いた場合、フッ化ビニリデン系重合体との結着力が非常に弱いため、塗工後のプレス時に、活物質が脱落し、ロールに付着したり、プレスにより発生するストレスで集電体から剥離したりして、大面積のプレスが不可能となる問題があり、層状リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とし

て用いたリチウム二次電池では、自動車用電池のような大型電池を多量に製造することができなかった。

【0010】上述の問題を解決するために、バインダーであるフッ化ビニリデン系重合体を増量することが考えられる。しかし、フッ化ビニリデン系重合体の増量は、確かに結着力や接着力の向上をもたらすが、電極合剤層中の活物質濃度が低下し、単位面積あたりの電気容量が低下するという問題点がある。また、層状リチウムニッケル複合酸化物の場合、バインダーを増量させても、十分な結着力や接着力の向上が得られなかった。

【0011】そして、層状リチウムニッケル複合酸化物を用いた正極ペースト組成物が結着力や接着力に劣る原因としては、正極活物質粒子、バインダーおよび集電体の3者間の結合、すなわち、活物質粒子-活物質粒子間、活物質粒子-バインダー間、活物質粒子-集電体間およびバインダー-集電体間の結合力が弱いために、ロールプレス時に、活物質粒子が脱落してロールに付着したり、集電体から剥離したりするものと考えられる。

【0012】また特開平10-255808号公報に示されるバインダー溶液によれば、有機酸の添加量が微量であるために、やはりロールプレス時に活物質粒子が脱落してロールに付着したり、集電体シートから剥離するという問題は解消されず、さらにこのバインダー溶液を製造するには、フッ化ビニリデン系重合体を加熱あるいはアルカリ物質の添加により脱フッ酸処理を行なうという工程が必要となるため電極シートの生産コストが高くなるという問題もある。

【0013】本発明者らは、層状リチウムニッケル複合酸化物粒子、バインダー、集電体の3者間の結合力をさらに強くすれば、ロールプレス時に発生する上述の問題を解決できるのではないかと考えた。そして鋭意努力検討した結果、正極ペースト組成中に2価以上の有機酸を配合すると共に、その有機酸の配合量を調整することによって、層状リチウムニッケル複合酸化物粒子、バインダー、集電体の3者間の結合力が強くなって活物質粒子のロールへの付着の問題が解消されることを見出し、本発明を想到するに至ったものである。

【0014】本発明の解決しようとする課題は、正極活物質として電池性能に優れ、特に自動車用電源などとしての高温度での使用環境下においても高い充放電サイクル特性を発揮し得るリチウムニッケル複合酸化物を用いた時にも、活物質間の結合力や活物質の集電体への定着性が良く、大型電池を多量製造するのに適した正極ペースト組成物を提供することにある。また、そのペースト組成物を用いたリチウム二次電池およびその製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明に係るリチウム二次電池用正極ペースト組成物は、請求項1に記載のように、層状結晶構造をもつリチ

ウムニッケル系複合酸化物を正極活物質とし、この正極活物質と、該活物質に導電性を付与する導電性物質と、両物質を結合するバインダーとを溶剤に分散し、これに2価以上の有機酸を正極活物質100重量部に対して0.1〜3重量部配合していることを特徴とすることを要旨とするものである。

【0016】この場合に層状リチウムニッケル系複合酸化物は、結晶構造が層状岩塩構造をなすものであり、リチウムコバルト系複合酸化物と同じ結晶構造をもつ。そしてスピネル型結晶構造のリチウムマンガン系複合酸化物よりも高温度での充放電サイクル特性に優れる。この層状リチウムニッケル系複合酸化物は、リチウムとニッケルを主成分とする遷移金属との複合酸化物を指称し、組成式 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ （Mは、Ti、Mn、Co、Al、Mg、Gaなどの1種または2種以上からなる。 $0 \leq x < 1$ ）で表される複合酸化物を用いることができる。いずれを活物質として使用する場合であっても、微粒子粉末状のものを使用するのがよく、粒子径で1〜30 $\mu m$ の範囲のものを使用するのが好ましい。

【0017】導電性物質は、正極活物質に適量混合して正極層に導電性を付与できるものであれば、特に制限はない。例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素質粉状体のうち1種または2種以上のものを混合して用いることができる。また、使用する電極電位で安定な金属粉末を用いることもできる。

【0018】バインダーは、有機系のバインダーが一般的に用いられる。この有機バインダーは、正極活物質および導電性物質の粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、非水電解液等に対して安定である必要があり、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等が良好なことが要求される。例えば、テトラフルオロエチレン重合体、フッ化ビニリデン重合体、フッ素ゴム等の含フッ素ポリマー、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性ポリマー等を用いることができる。また、スチレンブタジエンゴムラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス等の合成ゴム系ラテックスを用いることも可能である。

【0019】溶剤は、正極活物質、導電性物質、有機バインダーを均一に分散させる役割を果たすとともに、これらを混合して得られる正極ペースト組成物の粘度を調整する役割をも果たす。上記有機バインダーを溶解可能でかつ容易に乾燥できるものであれば、適宜選択することができる。具体的には、n-メチル-2-ピロリドン、ジメチルフォルムアミド等が挙げられる。

【0020】そして、これに配合される2価以上の有機酸は、正極活物質粒子、バインダー、集電体の3者間の結合力を強める役割を果たすもので、溶剤に可溶であれば特に制限はない。例えば、分子内にカルボキシル基を2個もつジカルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸、マレ

10

20

30

40

50

イン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。また、分子内にカルボキシル基を3個もつトリカルボン酸としては、トリカルバリル酸、ベンゼントリカルボン酸等が挙げられる。そして有機酸の配合割合は、正極活物質粒子の結着力を十分に向上させるために、正極活物質100重量部に対して0.1重量部以上とするのが好ましい。また、有機酸が3重量部を越えると、結着力の向上効果が低下するとともに、電池容量の低下を招く等電池性能に問題が生じる。

【0021】2価以上の有機酸が、正極活物質粒子、バインダー、集電体間の結合力を強める効果が大きい理由としては、2価以上の有機酸は1分子中に他の物質と結合可能な部位を2つ以上有しているため、正極ペースト組成物に2価以上の有機酸を適量配合すると、1つの結合部位が、その組成物中の正極活物質である層状リチウムニッケル複合酸化物粒子、導電性物質粒子、バインダーと結合し、残った結合部位が他の層状リチウムニッケル複合酸化物粒子、導電性物質粒子、バインダーと結合し、正極材料間の結合力を向上させ、さらに、集電体に塗布した場合には、残った結合部位が集電体表面と結合し、正極材料と集電体間の密着力を向上させるものと考えられる。

【0022】また本発明のリチウム二次電池用正極は、請求項1に記載のペースト組成物を集電体に塗布乾燥したものであることを要旨とするものである。このリチウム二次電池用正極によれば、電池に組み込んだ時に高温の使用環境下においても高い充放電サイクル特性が得られる。

【0023】さらに本発明に係るリチウム二次電池用正極の製造方法は、リチウム合金系正極活物質と導電性物質とバインダーとを溶剤に分散し、これに2価以上の有機酸を正極活物質100重量部に対し0.1~3重量部配合して正極ペーストを作成し、これを集電体に塗布乾燥して製造することを要旨とするものである。これにより電池特性に優れたリチウム二次電池用正極が製造されることとなる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施の形態を詳細に説明する。

<正極ペースト組成物の構成および作製方法>前述のように本発明の正極ペースト組成物は、リチウムを吸蔵放出可能な活物質である層状リチウムニッケル複合酸化物粒子と、この正極活物質粒子に導電性を付与する導電性物質と、これらの正極活物質粒子と導電性物質とを結合する有機バインダーと、これらを均一な分散状態とする溶剤と、さらにこの溶剤に配合する2価以上の有機酸とから構成される。そして、この正極ペースト組成物を製造するに際しては、正極活物質と導電性物質を有機バインダーと混合し、これを溶剤に配合して分散させ、さら

に有機酸を加えてペースト状の正極合材スラリーを作製する。

【0025】この際、正極活物質の配合割合は、作製される正極ペースト組成物の全体を100%とした場合、十分な電池容量を得るために、30wt%以上とするのが望ましい。また、導電性物質の配合割合は、十分な導電性を得るために、2wt%以上とするのが望ましく、有機バインダーの配合割合は、十分な結着性を得るために、2wt%以上とするのが望ましい。また、有機酸の配合割合は、前述したように、正極活物質粒子の結着性向上の効果を得るために、正極活物質100重量部に対して0.1重量部以上必要であるので0.5wt%以上とするのが望ましい。

【0026】但し、導電性物質が20wt%を越えたり、有機バインダーが10wt%を越えたり、有機酸が正極活物質100重量部に対して3重量部を越えたりすると、電池容量の低下を招く等、電池性能に問題が生じる。また、溶剤の配合割合は、前記組成物を均一に分散させたり、塗工での均一性や表面平滑性等に問題が生じないようにするために、30wt%以上とすることが望ましく、60wt%を越えると、粘度が低くなり、塗工時にタレが生じる等の問題が発生する。

【0027】正極ペースト組成物は、良好な電池性能を確保するため、上記各成分物質が充分にかつ均一に、混練、分散されている必要がある。したがって、混練分散工程は回転する羽根を有する攪拌機、ボールミル、媒体攪拌ミル等を用いて行うのが望ましい。

【0028】<正極の作製方法>リチウム二次電池の正極は、上記のように調整、作製された正極ペースト組成物を集電体シートの表面に塗工し、正極層を形成させることによって行われる。塗工される基材となる集電体シートには、アルミニウム等の金属箔が用いられる。塗工に用いられる装置としては、帯状の集電体シートに連続して電極ペースト組成物を塗布乾燥できるコーター方式の塗工機を用いるのが便利である。

【0029】塗工機の塗布部には、塗布する組成物が比較的高粘度であることから、コンマコート、スクイズコート、ダイコート、リップコート等の塗布方式を採用するのが好ましい。正極ペースト組成物の塗布厚さは、50~500μmの間で任意のものとすることができ

る。

【0030】塗工機の乾燥部は、コーター方式の場合連続炉であって、乾燥には、熱風、赤外線等種々のものが採用できる。乾燥温度は、80℃以上であることが好ましい。80℃未満の場合は、乾燥が不十分となり、正極層内に溶剤が残留する可能性があり、電池性能を低下させるおそれがあるからである。ただし、あまり乾燥温度を上げすぎると表面のみ乾燥が進行し、均一な乾燥ができないことが予想されるため注意を要する。そして電極層の膜厚を所定の厚さとし、電極密度を高め、さらに表

面平滑性を高めるため、乾燥後にプレスを行う。これは、電池のエネルギー密度を高めるのに効果的である。プレスに用いられる装置としては、帯状の集電体シート上に電極ペーストを塗布乾燥した後、連続的にプレスできるロールプレスが一般的に用いられる。

【0031】<リチウム二次電池の構造>上記のように作製した電極を用いたリチウム二次電池について説明する。リチウム二次電池は一般に、正極と、負極と、正極と負極との間に挟装されるセパレータと、非水電解液とから構成される。以下に、上述した正極を除いた構成要素について順に説明する。

【0032】負極活物質には、金属リチウム、リチウム化合物、リチウム合金等を使用できるが、充放電の繰り返しに伴うデンドライトの析出という問題があるため、これらに代え、リチウムを吸蔵放出可能な粉末状の炭素材料を負極活物質とするのが良い。炭素材料を負極活物質とする場合、この炭素材料にバインダーを混合し、必要に応じて適当な溶剤を加えて負極ペースト組成物とし、これを正極同様、銅箔等の負極集電体シートの表面に塗布乾燥し、負極層を形成させて作製する。

【0033】負極活物質として用いることのできる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、カーボンブラック、気相成長炭素、炭素繊維、有機高分子系化合物を炭素化した材料、またはこれらを熱処理、混合した材料等が挙げることができる。負極の製作にあたっては、負極活物質を結着させるバインダー、溶剤、負極ペースト組成物の混練分散、塗布乾燥方法等については、正極と同様のものを、または同様の方法を用いることができる。

【0034】正極と負極との間に挟装されるセパレータは、正極と負極とを分離し、電解液を保持してリチウムイオンを通過させる機能を有するものである。このセパレータには、ポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質フィルム、不織布または織布等を用いることができる。セパレータの厚さが10~200 $\mu$ m程度とすることが好ましい。

【0035】非水電解液には、上記正極活物質および負極活物質に対して安定であり、かつリチウムイオンがこの正極活物質および負極活物質と電気化学反応するためイオン移動性を有する非水物質であれば、いずれも使用することができる。通常は、電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解させて用いる。電解質に使用できる塩は、具体的には、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiHF}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 等が挙げられる。これらのうちで特に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ が好適である。

【0036】この電解質を溶解する溶媒は任意に選択できるが、比較的高誘電率の有機溶媒が好適なものとして用いられる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレ

ンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のグライム類、 $\gamma$ -ブチラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等の1種または2種以上の溶媒が挙げられる。これらのうちで特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の非環状カーボネート類から選ばれた1種または2種以上の混合溶媒が好適なものとして用いられる。

【0037】また、上記非水電解液に代えて固体電解質として、上記非水電解液を例えばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドのイソシアネート架橋体、フェニレンオキシド、フェニレンスルフィド系ポリマー等の重合体に含まさせた有機固体電解質、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiBCl}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等のリチウムガラスの無機固体電解質を使用することもできる。

【0038】以上のように構成されるリチウム二次電池の形状としては、円筒型、箱型、ペーパー型、カード型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採用する場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させた電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの集電用リード等を用いて接続し、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して、リチウム二次電池を完成させる。

【0039】上記の実施形態に基づいて、実施例として、実際に正極ペースト組成物を作製した。また、これとは別に、本発明で規定した範囲外にある正極ペースト組成物を、比較例として作製した。この実施例および比較例の正極ペースト組成物を用いて集電体シート面に塗工乾燥・ロールプレスにより正極を作製した。さらに実際に円筒セル型のリチウム二次電池を作製した。そして、プレス時のロールへの正極活物質の付着状態、プレス後の正極層の密着性、さらに電池容量（初期放電容量）と高温（60℃）での充放電サイクル特性を比較して、本発明の正極ペースト組成物が有効なものであることを確かめた。

【0040】

【実施例】以下に、実施例および比較例の正極ペースト組成物、正極の作製、電池の製作、及び実験データの比較結果について順に説明する。各供試正極ペースト組成物の成分比較を表1に示す。

【0041】<実施例1>上記した本発明の実施形態に基づくこの実施例1の正極ペースト組成物は、正極活物質にリチウムニッケル複合酸化物の結晶粒子を用い、導電性物質としてアセチレンブラックを用いた。また有機バインダーにはフッ化ビニリデン重合体（以下、PVD Fと略す）を用い、有機酸には2価の原子価を有するシ

シュウ酸を用いると共に、溶剤としてn-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と略す）をそれぞれ用いた。正極ペースト組成物におけるそれぞれの配合割合は、リチウムニッケル複合酸化物100重量部に対してシュウ酸が0.1重量部となるように調整し、全体に対する各物質の調整比率は、リチウムニッケル複合酸化物45.9wt%、アセチレンブラックが5.4wt%、PVDF2.7wt%、シュウ酸0.5wt%、NMP46.0wt%とした。

【0042】正極ペースト組成物の混練分散は、分散機（ウルトラビスコムル：アイメックス製）を用いた。本分散機は、容量が2.0リットルで、攪拌ディスクが5枚あり、直径2mmのジルコニアビーズが1.4リットル投入されている。攪拌ディスクを回転速度1000rpmで回転させ、150ml/分で正極ペースト組成物を連続処理して混練分散し、正極ペーストとした。

【0043】＜実施例2＞上記した本発明の実施形態に基づくこの実施例2の正極ペースト組成物は、シュウ酸の配合量をリチウムニッケル複合酸化物100重量部に対して3重量部とした以外は、実施例1と各成分材料、作製条件は同じであって、各成分の配合割合は、リチウムニッケル複合酸化物44.8wt%、アセチレンブラックが5.3wt%、PVDF2.6wt%、シュウ酸1.3wt%、NMP46.0wt%とした。

【0044】＜比較例1＞正極ペースト組成物に有機酸

（シュウ酸）を配合しないものであって、それ以外は実施例1と各成分材料、作製条件は同じである。各成分の配合割合は、リチウムニッケル複合酸化物45.9wt%、アセチレンブラックが5.4wt%、PVDF2.7wt%、NMP46.0wt%とした。

【0045】＜比較例2＞正極ペースト組成物における有機酸の配合割合を規定よりも多くした以外は実施例1および2と各成分材料、作製条件が同一である。この比較例2では、シュウ酸の配合量をリチウムニッケル複合酸化物100重量部に対して4重量部としている。各成分材料の配合割合は、リチウムニッケル複合酸化物44.4wt%、アセチレンブラックが5.2wt%、PVDF2.6wt%、シュウ酸1.8wt%、NMP46.0wt%とした。

【0046】＜比較例3＞正極ペースト組成物に有機酸を配合するも、それは1価の原子価を有する酢酸であって、その配合量は実施例2の場合と同じくリチウムニッケル複合酸化物100重量部に対して3重量部とした。各成分の配合割合は、リチウムニッケル複合酸化物44.8wt%、アセチレンブラックが5.3wt%、PVDF2.6wt%、酢酸1.3wt%、NMP46.0wt%である。

【0047】

【表1】



	本 発 明 品		比 較 品		
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
正極活物質	100重量部	100重量部	100重量部	100重量部	100重量部
層状ニッケル活物質	(45.9wt%)	(44.8wt%)	(45.9wt%)	(44.4wt%)	(44.8wt%)
導電性物質					
アセチレンブラック	(5.4wt%)	(5.3wt%)	(5.4wt%)	(5.2wt%)	(5.3wt%)
有機バインダー					
ポリフッ化ビニリデン	(2.7wt%)	(2.6wt%)	(2.7wt%)	(2.6wt%)	(2.6wt%)
溶 剤					
n-メチル-2-ピロリドン	(46.0wt%)	(46.0wt%)	(46.0wt%)	(46.0wt%)	(46.0wt%)
有 機 酸	0.1重量部	3重量部	—	4重量部	—
	(0.5wt%)	(1.3wt%)	—	(1.8wt%)	—
酢酸(1価)	—	—	—	—	3重量部
					(1.3wt%)

【0048】こうして作製された正極ペーストを厚さ20 $\mu$ mのアルミ箔(幅200mm、長さ250m)上にコンマコーターを用いて片面塗布後、80℃で5分間乾燥し、乾燥後同様に裏面についても塗布乾燥し、前後端をカットして両面に正極材料が塗布された長さ200mの正極シートを得た。次に、線圧1000kgf/cmでロールプレスを行い、膜厚を100 $\mu$ mとした後、所定の形状に切り取り、正極を作製した。

【0049】負極ペースト組成物には、負極活物質としてメソカーボンマイクロビーズを用い、これを有機バインダーであるフッ化ビニリデン重合体(PVDF)と混

40 合し、溶剤であるn-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させたものを用いた。負極ペースト組成物におけるそれぞれの配合割合は、メソカーボンマイクロビーズ45.0wt%、PVDF5.0wt%、NMP50.0wt%とした。そして正極ペースト組成物と同様にして混練分散した負極ペーストを厚さ20 $\mu$ mの銅箔上にコンマコーターを用いて片面塗布後、80℃で5分間乾燥し、乾燥後同様に裏面についても塗布乾燥し、両面に負極材料が塗布された負極シートを得た。次に、線圧1000kgf/cmでロールプレスを行い、膜厚を100 $\mu$ mとした後、所定の形状に切り取り、負極を作

製した。

【0050】次に、得られた正極と負極の間に厚さ20  $\mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレーターを挟装して、渦巻上に巻き上げて円筒セルとし、非水系電解液が充填される電池缶に装着した。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等容量混合液に、支持塩としてLiPF<sub>6</sub>を濃度1mol/lで溶解したものをを用いた。

【0051】＜比較結果＞本発明品である実施例1および2、比較品である比較例1、2および3の正極ペースト組成物について、塗布乾燥後のロールプレスにおけるロールへの正極材料の密着性をテープ剥離試験で比較評価した。テープ剥離試験は、正極表面にセロハンテープ

を貼り付け、すばやく剥がすものであり、剥離した面を目視観察して密着性を評価した。

【0052】さらに、それぞれの正極ペースト組成物を用いて作製した円筒セルについて、初期放電容量および高温（60℃）での充放電サイクル特性を比較評価した。初期放電容量は、充電電流500mA・放電電流500mAの定電流充放電を、電圧3.0～4.1Vの範囲で行なった。また高温（60℃）での充放電サイクル特性は、この条件での充放電を繰り返し、初期放電容量に対する100サイクル後の放電容量維持率で評価した。これらの結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

	プレスロールへの 正極材料の付着状態	正極材料の 密着性	初期放電容量 (mAh)	放電容量維持率 (%)
実施例1	付着物なし	正極層内の凝集破壊	1460	99
実施例2	付着物なし	正極層内の凝集破壊	1440	98
比較例1	50mで付着物あり	集電体表面での界面破壊	1400	96
比較例2	付着物なし	正極層内の凝集破壊	1080	92
比較例3	80mで付着物あり	集電体表面での界面破壊	1420	97
本発明品				
比較品				

【0054】上記表2に示すように、比較例1の正極ベ  
ースト組成物では、ロールプレスにおいて50mプレス  
時点でロールに付着物があって正極材料の結着性が低  
く、集電体表面から正極材料が剥離して集電体表面に対  
する密着性も低かった。これは、比較例1の正極ベ  
ースト組成物には2価以上の有機酸が配合されていなかった  
ために、正極材料の結着性や密着性低下が発生したこと  
による。

【0055】また、比較例2の正極ベースト組成物で  
は、結着性や密着性は実施例1および2と同等であった  
が、作製した電池の初期の放電容量が1080mAhと

低かった。これは、比較例2の正極ベーストには有機酸  
が、正極活物質100重量部に対して3重量部を越える  
4重量部配合されていたために、電池の容量自体が低下  
したものと考えられる。

【0056】また、比較例3の正極ベースト組成物で  
は、80mプレス時点でロールに付着物があり、正極材  
料の結着性が低く、集電体表面から正極材料が剥離し、  
集電体表面に対する密着性も低かった。これは、比較例  
3の正極ベーストには有機酸として1価の酢酸が配合さ  
れていたために、正極材料の結着性や密着性低下が発生  
したものと考えられる。

40

50

【0057】これに対して、本発明の実施形態に基づいた実施例1および2の正極ペースト組成物では、2価の有機酸の配合により結着性や密着性が向上し、200mブレスタイムでロールへの正極材料の付着がなく、正極材料が集電体表面から剥離することもなかった。また、作製した電池の初期放電容量の低下も認められなかった。この結果から、本発明の正極ペースト組成物は、結着性や密着性に優れた正極ペースト組成物であることが実証された。

【0058】また高温（60℃）での充放電サイクル特性についても、正極ペースト組成物中の正極活物質にリチウムニッケル複合酸化物を用いているために、いずれの試作品も高い放電容量維持率を発揮することが確認された。そして、このような結果が得られたことは、物質反応メカニズムとして次のように考察される。2価以上の有機酸は、1分子中に他の物質と結合可能な部位を2つ以上有しているため、正極ペースト組成物に2価以上の有機酸を適量配合すると、1つの結合部位が、その組成物中の正極活物質である層状リチウムニッケル複合酸化物粒子、導電性物質粒子、バインダーと結合し、残った結合部位が他の層状リチウムニッケル複合酸化物粒子、導電性物質粒子、バインダーと結合し、正極材料間の結着力を向上させ、さらに、集電体に塗布した場合には、残った結合部位が集電体表面と結合し、正極材料と集電体間の密着力を向上させたものと考えられる。

【0059】本発明は、上記した実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例では、2価の有機酸としてシュウ酸の例を示したが、それ以外のマレイン酸、マロン酸、コハク酸などのジカルボン酸類、あるいはトリカルボン酸その他の2価以上の各種の有機酸が適用されることは、本発明の有機酸の効用から明らか\*

\*なことである。また、導電性物質、バインダー等も実施例のものに限定されるものではない。そして層状リチウムニッケル系複合酸化物についても、ニッケル元素の一部を他の金属元素に置換することにより電池特性の安定化を図る等の改善は勿論可能である。

【0060】

【発明の効果】本発明の正極ペースト組成物によれば、正極活物質に層状リチウムニッケル系複合酸化物を用いていることによりリチウム二次電池としての高温（60℃以上）での電池特性（充放電サイクル特性など）に優れるばかりでなく、その組成物中に2価以上の多価の有機酸を適量配合することで電極シート製造時におけるペーストの集電体に対する接着性を向上させ、塗工後のプレス時の塗膜のロールへの付着をなくすることが可能となった。そのためこの正極ペースト組成物を、特に高温での使用環境に置かれる電気自動車の電源などに適用することは電池性能面で有効であることはもとより、量産性にも適して正極活物質の集電体からの剥脱が少ないことによる電池性能の安定性と製造コストの低廉化にも寄与するものである。本発明は、電気自動車用二次電池のように短時間に多量の電極層を作製する必要がある用途に、層状ニッケル酸リチウムを用いる可能性を拓くものとなっている。

【0061】また本発明のリチウム二次電池用正極は、上記ペースト組成物を集電体に塗布乾燥したものであるから、リチウム二次電池にこの正極を組み込んだ時に高温での充放電サイクル特性などに優れた電池特性を発揮することができる。

【0062】さらに本発明に係るリチウム二次電池用正極の製造方法によれば、上述したような優れた電池特性を有するリチウム二次電池の正極が得られるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 奥田 匠昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地  
の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地  
の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 井上 俊彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA04 BA03 BB05 BB11 BB14

BC06 BD04

5H014 AA02 BB01 BB06 BB08 EE10

HH01